

Государственный контракт от 1 июня 2009 г. № 02.513.12.3067

на выполнение НИР по теме «Разработка наноструктурированного катализатора на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит для получения дизельных топлив с низкой температурой застывания с участием научных организаций Китая» »
в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»
(Приоритетное направление развития науки и техники «Индустрия наносистем и материалов», мероприятие 1.3 Программы)

Шифр: «2009-03-1.3-28-09-018»

Период выполнения «01» июня 2009 г. - «31» августа 2010 г.

Исполнитель: Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) с участием Хэйлунцзянского Восточного университета (г. Харбин, КНР)

Цель работы Создание научно-технического задела для организации в будущем производства наноструктурированного катализатора на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит для получения из возобновляемого растительного сырья высококачественных дизельных топлив с низкой температурой застывания. Повышение уровня информационного обмена, стимулирование научной и деловой активности на основе международной кооперации и интеграции инновационного научного потенциала университетов и других научно-исследовательских организаций, усиление конкурентоспособности и инвестиционной привлекательности наноиндустрии Российской Федерации, привлечение талантливой молодежи к участию в перспективных международных научных исследованиях по приоритетному направлению «Индустрия наносистем и материалов»

1. Актуальность проекта

Производство биотоплива из сырья непищевого назначения, так называемого **биотоплива второго поколения**, в последние годы приобретает все большую актуальность. Производство данных биотоплив ориентировано на использование в первую очередь лигноцеллюлозы древесины, отходов производства растительных масел и растительных отходов сельскохозяйственного производства, быстрорастущих энергетических трав. Россия имеет огромный потенциал по приросту биомассы и территорий для выращивания энергетических культур, который целесообразно использовать для внутреннего энергопотребления и экспорта энергоносителей. При этом целесообразно на высоком технологическом уровне проводить глубокую комплексную переработку возобновляемого сырья непосредственно в районах его

произрастания. Очевидно, что Российская Федерация должна обладать собственными высокоэффективными технологиями по переработке растительного сырья в биотопливо второго поколения. Пакет данных технологий в настоящее время только формируется усилиями разработчиков США, ЕС, Юго-Восточного региона. Интеллектуальный потенциал РАН должен быть использован при создании данных технологий в рамках как внутрirosсийского междисциплинарного, так и международного сотрудничества. Поэтому проведение таких работ весьма актуально.

Научно-технический задел, который создается в ходе выполнения контракта, создаст все предпосылки для организации промышленного производства наноструктурированного катализатора для одностадийного процесса получения высококачественных моторных топлив (низкозастывающих высокоцетановых дизельных топлив) из возобновляемого природного сырья, как альтернативного пути получения дизельных топлив. Использование таких дизельных фракций должно позволить значительно уменьшить эмиссию углекислого газа и исключить эмиссию сернистых выбросов в окружающую среду.

2. Наименование разрабатываемой научной (научно-технической, инновационной) продукции

2.1 Номенклатура продукции, разрабатываемой в рамках проекта

Программа и методики (ПМ) исследовательских испытаний укрупненного лабораторного образца катализатора наноструктурированного катализатора включающие лабораторную методику процесса проведения одностадийной каталитической гидропереработки растительного масла в низкозастывающие фракции дизельного топлива.

Лабораторный регламент синтеза силикоалюмофосфатных молекулярных сит со структурой SAPO-31 и получения на их основе наноструктурированного катализатора гидропереработки растительных масел в низкозастывающие фракции дизельного топлива.

Лабораторные образцы порошков силикоалюмофосфатных молекулярных сит со структурой SAPO-31.

Лабораторный образец сформованного наноструктурированного катализатора на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит со структурой SAPO-31, содержащий оптимальное количество платины или палладия.

2.2 Характеристика разрабатываемой продукции

Характеристики (параметры), определяющие конкурентоспособность	Ед. изм.	Наименование продукции по проекту	Наименование аналога 1, предприятие-изготовитель, страна, год ввода на рынок

Показатели: - степень кристалличности, не менее 90 % - содержание оксида кремния, не менее 1	% масс % масс	Лабораторные образцы порошков фазовочистых силикоалюмофосфатных молекулярных сит со структурой SAPO-31	Аналогов нет
содержание связующего, не более 30 содержание платины или палладия, не более 1,5	% масс % масс	Лабораторный образец сформованного наноструктурированного катализатора	Аналогов нет
температура застывания не выше минус 40	°С	Лабораторный образец фракции дизельного топлива, полученный из растительного масла	Аналогов нет

3. Характеристика выполненных работ по созданию продукции

3.1 Основные результаты:

1. Установлено, что использование ди-н-бутиламина (ДБА) при определенных условиях позволяет получать силикоалюмофосфат со структурой SAPO-31 без наличия примесных побочных фаз и с оптимальными структурными и поверхностными характеристиками.

2. Определено влияние последовательности смешения исходных реагентов, а также длительности и температуры проведения индивидуальных стадий приготовления смеси реакционной смеси для синтеза SAPO-31 на кристалличность целевого материала.

3. Показано, что добавление к исходной смеси затравочных кристаллов со структурой SAPO-31 в количестве не менее 0,5-0,7% от загрузочной массы реакционной смеси обеспечивает образование силикоалюмофосфата с максимальной степенью кристалличности.

4. Выбран основной способ получения образцов силикоалюмофосфатов со структурой SAPO-31 (с использованием изопрропилата алюминия и оксида алюминия в мольном отношении ДБА/Al₂O₃ = 2).

5. Показано влияние кремния на размер и морфологию получаемых кристаллов силикоалюмофосфатов, их химический состав, адсорбционные и кислотные свойства.

6. Показано влияние степени кристалличности силикоалюмофосфата SAPO-31 и свойств связующего материала на адсорбционные и кислотные характеристики полученных образцов.

7. Выбрана оптимальная методика получения связующего (аморфного гидроксида алюминия) с необходимыми свойствами. Отработан метод формовки наноструктурированного катализатора с использованием специально приготовленного гидратированного оксида алюминия в качестве связующего материала, который обладает улучшенными адсорбционными характеристиками. Показано, что наличие больших транспортных пор у связующего материала обеспечивает высокую активность и стабильность действия приготовленного бифунк-

ционального катализатора в получении суммы изомерных углеводородов дизельной фракции.

8. Проведен анализ влияния концентрации активных центров, химического состава и методов приготовления катализаторов на их активность в целевых реакциях. Определено влияние природы металла, способа его нанесения на кислотный компонент и условий термической предобработки бифункционального катализатора на его активность и каталитическую стабильность. Найден способ оптимального и эффективного распределения модифицирующего гидро-дегидрирующего компонента с необходимой дисперсностью наноразмерных частиц и в необходимом состоянии в активной кислотной матрице катализатора гидроизомеризации.

9. Определены оптимальные условия проведения процесса гидропереработки растительного масла в низкозастывающие дизельные фракции. Показано влияние:

- температуры реакции и весовой скорости подачи сырья на выход углеводородов дизельной фракции;
- условий проведения реакции на состав углеводородных продуктов;
- скорости подачи сырья на стабильность действия катализатора;
- температуры проведения реакции на содержание изомерных продуктов;

10. Приготовлен укрупненный лабораторный образец сформованного наноструктурированного катализатора в количестве 100 граммов, свойства которого полностью удовлетворяют требованиям ТЗ настоящего контракта.

11. Проведены испытания укрупненного лабораторного образца при оптимальных условиях процесса гидропереработки растительного масла. Нароботан лабораторный образец фракции дизельного топлива в количестве 510 мл. Температура замерзания лабораторного образца фракции дизельного топлива составила $T_{заст} < -58^{\circ}\text{C}$, а температура помутнения - 17°C .

12. Результаты, полученные в ИК СО РАН и Хэйлунцзянском Восточном университете (г. Харбин, КНР) в ходе выполнения контракта, однозначно свидетельствуют о том, что кристаллическая структура силикоалюмофосфата оказывает существенное влияние на каталитические свойства бифункционального катализатора превращения растительного сырья. Бифункциональные катализаторы на основе силикоалюмофосфатов со структурой SAPO-11 и SAPO-41 мало пригодны для указанной реакции. Наиболее перспективными катализаторами получения углеводородов дизельной фракции низкой температурой застывания из растительного сырья являются каталитические системы на основе микропористого наноструктурированного силикоалюмофосфата со структурой SAPO-31.

13. Наиболее эффективным катализатором гидропревращения растительного масла в низкозастывающую дизельную фракцию является следующий бифункциональный катализа-

тор. Силикоалюмофосфат со структурой SAPO-31 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ и размером кристаллов 500-800 x 30-100 нанометров, с нанесенным на них металлическим компонентом, предпочтительно платиной, с дисперсностью >40% и размером металлических частиц 2-2,5 нм.

14. На основании полученных результатов разработан лабораторный регламент на получение наноструктурированного катализатора на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит.

15. Проведена оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

16. Проведена технико-экономическая оценка полученных результатов.

17. Выдано техническое задание на разработку технологического регламента промышленного производства наноструктурированного катализатора на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит для процесса гидропревращения растительного сырья в низкозастывающую дизельную фракцию.

3.2 Получен охраноспособный результат интеллектуальной деятельности (РИД):

Патент № 2429909 «Катализатор, способ его приготовления и способ получения дизельного топлива из сырья природного происхождения», опубликовано 27.09.2011 г., РФ.

3.3 По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих отечественных и зарубежных изданиях.

4. Области и масштабы использования полученных результатов

Разработанные результаты НИР могут быть востребованы катализаторными фабриками как Российскими (ОАО «НЗХК», ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» и т.д.), так и иностранными при промышленном производстве катализатора гидропереработки растительного сырья в низкозастывающие фракции дизельного топлива.

5. Форма коммерциализации результатов проекта

Результаты проведенных НИР могут быть использованы для проведения опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, направленных на создание технологических регламентов на производство силикоалюмофосфатных молекулярных сит и получение на их основе наноструктурированного катализатора гидропереработки растительных масел в низкозастывающие фракции дизельного топлива.

6. Вывод

Задачи, поставленные в государственном контракте, полностью решены, полученные результаты не имеют аналогов в мире. Созданный научно-технический задел может обеспечить создание промышленного производства наноструктурированного катализатора для получения высококачественных моторных топлив (низкозастывающих высокоцетановых ди-

зельных топлив) из возобновляемого природного сырья, как альтернативного пути получения дизельных топлив.

7. Показатели выполнения контракта

Показатель	2009 г.		2010 г.		Всего	
	план	факт	план	факт	план	факт
Объем финансирования, млн. руб.	4,1	4,1	4,1	4,1	8,2	8,2
в том числе:						
бюджетные средства, млн. руб.	2,0	2,0	1,9	1,9	3,9	3,9
внебюджетные средства, млн. руб.	2,1	2,1	2,2	2,2	4,3	4,3
Объем продаж (выручки от реализации) новой и усовершенствованной высокотехнологичной продукции, произведенной в результате реализации проекта, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
в том числе НДС, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
в том числе объем экспорта новой и усовершенствованной высокотехнологичной продукции, произведенной в результате реализации проектов, млн. руб.	-	-	-	-	-	-

Руководитель работ по проекту

Зам. директора Института катализа СО РАН,

д.т.н, проф. А.С.Носков

2010 г.